

# A FOLYADÉKOK FELÜLETI FESZÜLTSEGEINEK ÖSSZEFÜGGÉSE A KRITIKAI HŐMÉRSÉKLETTEL.

Székfoglaló értekezés.

B. EÖTVÖS LORÁND R. TAGTÓL.

A folyadékok felületi feszültségére vonatkozó vizsgálódásaim folyamában sok kísérlet után végre sikerült a felületi feszültségeket állandókká tennem s ez alapon meghatározott helyes értékeiknek birtokában összefüggésüket az anyagnak más jellemző sajátságaival felismernem. Ez eredmények ismertetése képezi mai előadásom tárgyát, megjegyezvén, hogy a mennyiben a terjedelmes kísérleti adathalmaz, melyet összegyűjtöttem, annak keretébe nem illik, azt egy összes ide vágó dolgozataimat magába foglaló kimerítő munkában fogom közzé tenni.

## I.

Kevés physikai mennyiség van, melynek lemerését annyian s annyiszor ismételték volna, mint a folyadékok felületének alakját meghatározó állandókét. Nem is csodálkozhatunk ezen, ha meggondoljuk, hogy a folyadék szabad felületének alakját belső erők szabják meg, s így az ezen alakokra vonatkozó állandók meghatározása a belső erők felismerhetésének reményével kecsegtet. A *sok* mérés azonban eredményül *sok különböző* értéket adott, s e mai napig kétes maradt, melyek közöttük a helyesek. E kételyt leginkább a folyadékok felületének ama változékonysága okozta, mely a legtöbb észlelő vizsgálatait megnehezítette, s melyet QUINCKE, a capillaritás tanának egyik legszorgalmasabb művelője, majd a ruganyos utóhatás egy nemének, majd a lassú szennyeződés eredményének

tekintett, a nélkül, hogy észleléseit attól teljesen függetlenekké tudta volna tenni.

Én magam 1875 óta foglalkozom az ide vágó kérdésekkel s vizsgálódásaim némely eredményét már más alkalmakkal voltam szerencsés a t. akadémiának előterjeszteni, a folyadékok felületi sajátságainak állandósítása azonban számtalan s néha igen komplikált eredménytelen kísérlet után csak a múlt év tavaszán és pedig a lehető legegyszerűbb módon sikerült.

Miután meggyőződtem arról, hogy például a víz felületének változása a legszembetűnőbb és leggyorsabb akkor, ha azon olajokból és zsiradékokból fejlődő gőzök, bár csak igen kis mennyiségben is, lecsapódnak — arra a gondolatra jöttem, hogy a folyadékot teljesen üvegbe zárva észleljem.

Első ilyenmű kísérletemnél egy mintegy 80 mm. átmérőjű, vékony csővel ellátott üveggolyót (minőt a gőzsűrűség Dumas-féle meghatározásához szokás használni) félig destillált vízzel töltöttem meg s azután a víz forralása közben a cső végét leforrasztva a golyót bezártam. A kísérletet siker koronázta, mert ebben a golyóban a víz felületi feszültsége azóta, tehát már egy év óta nem változott csakis a hőmérséklet változásainak megfelelőleg. Az e golyóban foglalt vizen határoztam meg legelőször kétségbevonhatlan bizonyossággal a víznek capilláris állandóját és felületi feszültségét. Capilláris állandónak nevezem a Poisson-féle  $a^2$  állandót, mely név indokolva van az által, hogy az egyenlő a capillaris csövekben emelt folyadékoszlop magasságának és a cső sugarának egy ugyanazon folyadékra és hőmérsékletre nézve közel állandó szorzatával. A *felületi feszültség* alatt értem a folyadék felületén húzott vonal elemére arra merőlegesen a felület érintő síkjában működő feszítő erőnek viszonyát e vonalelem hosszához. Ha ezt  $f$ -el jelöljük, akkor

$$f = \frac{a^2}{2} (s - \sigma) g$$

a hol  $s - \sigma$  a folyadék s az azt környező anyag sűrűsége közötti különbséget,  $g$  pedig a nehézség gyorsulását jelenti.

A felületi feszültség magának az anyagnak jellemző állandója, míg a capillaris állandó a folyadékra ható külső erő nagyságától is függ, így például a nehézség gyorsulásával együtt változik.

E capilláris állandónak meghatározását az említett golyóba zárt vízfelületen a t. akadémiának már régebben bemutatott módszerem segítségével eszközöltem, lemértem ugyan is a folyadékfelület két ismert hajlású elemének egymástóli függélyes távolát. Az üveggolyóban előálló forgásfelületre vonatkozólag az elmélet a következő közelítő egyenletet adja:

$$z = a \sqrt{2} \sin \frac{\vartheta}{2} \left\{ 1 + \frac{a}{3\sqrt{2}u} \frac{1 - \cos^3 \frac{\vartheta}{2}}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \right\}$$

s ebből

$$a = \frac{z' - z}{\sqrt{2} \left( \sin \frac{\vartheta'}{2} - \sin \frac{\vartheta}{2} \right) + \frac{a}{3u} \frac{1 - \cos^3 \frac{\vartheta'}{2}}{\sin \frac{\vartheta'}{2}} - \frac{1 - \cos^3 \frac{\vartheta}{2}}{\sin \frac{\vartheta}{2}}}$$

a hol  $z' - z$  a két felületi elemnek egymástóli függélyes távolát,  $u$  a golyó sugarát,  $\vartheta$  és  $\vartheta'$  pedig a hajlásszögleteket jelentik.

E képleteket különösen e czélból eszközölt kísérletekben, szigorú ellenőrzésnek vetettem alá s meggyőződtem, hogy azok akkor, ha az  $\frac{a}{u}$  viszony  $\frac{1}{5}$  vagy annál kisebb, legalább is oly fokú megközelítést tesznek lehetővé, mint a mekkorát a mérések kivitelénél elérhetünk.

A mérésnél követett eljárás a következő volt. A félig vízzel telt golyót egy sík üveglemezekből összeállított vízzel telt üvegdézsába helyeztem, úgy mint azt a mellékelt ábra mutatja.

Az edényre  $i - s$  és  $i' - s'$  ismert irányokban párhuzamos sugárnyalábak estek be, melyek a levegőből az üvegfalakon át a vízbe hatolva törést szenvedtek s azután a meniscus felületéről visszaveretve  $ab$  és  $a'b'$  mentében a mérésre használt kathetometer távcsövében két fényes csík tűnt fel, melyeknek egymástóli függélyes távolát lemértem, s azután a felület megfelelő részeinek hajlásszögeit a törés és visszaverődés törvényeinek segítségével a beeső fény irányszögeiből kiszámítottam.

A kifőzött csakis saját gőzével érintkező destillált vízre vo-

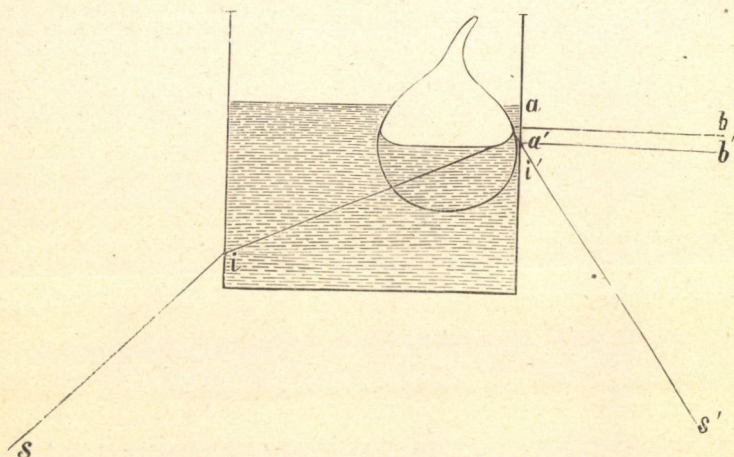


natkozólag egy év lefolyása alatt 6 különböző időszakban mindig új egybeállítással s különböző szöggel végeztem méréseket.

17° Celsius hőfoknál e mérések  $a$ -nak következő értékeit adták

3,858  
3,841  
3,854  
3,840  
3,838  
3,845

középértékben  $a = 3,846$ .



A capillaris állandó értéke a hőmérséklettől függ. Szükségessé vált ezért annak meghatározása különböző hőfokoknál. A kivitel kísérleteim fent körvonalozott berendezése mellett könnyű dolog volt, csak a golyót környező víz hőmérsékletét kellett változtatnom s e közben a víz felületéről visszavert csíkok függélyes távolát észlelnem. Méréseket — 3°-tól + 80°-ig terjedő hőmérséki közben — 3, + 4, + 8, + 16, + 24, + 40, + 55, + 75, + 80 hőfokoknál

végeztem. Az eredményeket a destillált csakis saját gőzével érintkező vízre vonatkozólag a következő tapasztalati képletben foglalhatom össze:

$$a^2 = 15,233 - 0,02742 t - 0,000013 t^2$$

s ha a víz sűrűségének változásait tekintetbe véve kiszámítjuk a felületi feszültséget, tehetjük:

$$f = 7,617 - 0,0136 t - 0,000035 t^2$$

Egységekül a hosszra nézve a millimétert, az erőre nézve a milligramm nehézségét használtam.

A víz sűrűségében  $4^\circ\text{C}$ . körül fellépő anomalia ez állandó értékében szembetűnőleg nem nyilvánul, mint azt már FRANKENHEIM is megjegyezte.

Lényegében hasonló eljárással határoztam meg ezután az aether, alcohol, chloroform, higany, folyékony szénsav és egyéb anyagok capillaris állandóit, s felületi feszültségeit, mely méréseim eredményeit s a követett eljárás részleteit később fogom közzétenni.

Biztos adataimnak birtokában összehasonlítottam azokat más észlelők eredményeivel, s úgy találtam, hogy adataim meglepő pontossággal igazolják azon capillaris csövekben eszközölt méréseket, melyeknél a felület tisztán tartására kellő gond volt fordítva. Ilyenek különösen mindazon mérések, melyeknél a hőmérséklettel való összefüggés megállapítása képezte a vizsgálat célját, s melyeknél a capillaris cső a melegítő térben a levegőtől jól elzárva állott.

Különösen meglepő a pontosság, melylyel FRANKENHEIM, BRUNNER és WOLFF észlelései saját adataimhoz simulnak.

BRUNNER szerint:

$$a^2 = 15,3321 - 0,02864 t$$

FRANKENHEIM szerint:

$$a^2 = 15,336 - 0,02751 t - 0,000035 t^2$$

WOLFF szerint:

$$f = 7,633 - 0,0136 t - 0,000035 t^2$$

Közel megegyeznek ez értékekkel azok is, melyeket RODENBECK és VOLKMANN a közönséges szobahőmérsékleteknél találtak.

E megegyezés a capillaritási elméletek helyes voltának úgy hiszem legszembetűnőbb bizonyítéka és pedig világosan mutatja azt is, hogy nedvesítés esetében az érintkezési szög valóban null.

Látjuk ebből, hogy a mi különösen QUINCKE dolgozatai folytán kétségesse vált, a capilláris állandót csövekben is biztosan meg lehet határozni, csak a tisztaságról kell gondoskodnunk, melynek elérésére kétségtelenül a legjobb eljárás az, melyet SCHIFF követ, midőn a folyadékot tartó csövet ugyanazon forró folyadéknak gőzébe helyezi.

Mindazon értékek, melyeket QUINCKE buborékokon tett méréseiből vont le, s melyeket még a tankönyv-irodalom nagy része is mint legjobbakat felvett, nagyobbak \* mint kellene lenniök és pedig ez leginkább a számítás alapjául szolgáló képletek hiányosságából ered.

## II.

Miután a folyadékfelületek feszültségének állandósítása sikerült s ez alapon nagyszámú anyagokra nézve ez állandó biztos értékének birtokába jutottam, figyelmemet a különböző anyagok állandóinak összehasonlítására irányítottam, és pedig hamar beláttam, hogy az ily összehasonlítás csakis a kritikus hőmérsékletek figyelembe vételével vezethet valami törvényszerű összefüggés felismeréséhez.

Ez eszmét VAN DER WAALS munkájából \*\* meritettem, ki maga is e tárggyal foglalkozván, ily összefüggést keresett, de a felületi feszültséget illetőleg nem elégséges kísérleti adataival célhoz nem jutott.

A kritikus hőmérsékletet ANDREWS és VAN DER WAALS után úgy definiálhatjuk, mint azon hőfokot, mely alatt valamely anyag cseppfolyó és gázállapotban is, a felett pedig csupán gázállapotban létezhetik.

JAMIN (C. R. 96, 1883) e hőfokot úgy definiálja mint azt, melynél a folyadék sűrűsége egyenlővé válik telített gőzének sűrű-

\* Így QUINCKE szerint a vízre nézve  $20^{\circ}\text{C}$ . hőfoknál  $f=8,235$ , holott észleléseim szerint ugyane hőfoknál  $f=7,347$ .

\*\* Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 1881.

ségével, s melynél a gőz lappangó hője null. Hozzátehetjük, melynél a telített gőzével érintkező folyadék felületi feszültsége is null; mert világos, hogy e feszültség, mely a folyadék és telített gőze közötti sűrűség különbségével arányos, evvel együtt megsemmisül.

Újabban az igaz E. WIEDEMANN támaszkodva WOLFF és CLARKE kísérleteire, kétségbe vonja a kritikai hőmérsékletnek és a capilláris állandónak ilyféle összefüggését. WOLFF és CLARKE ugyanis csövekben vizet, kénssavat s egyéb folyadékokat melegítve azt találták, hogy azoknak felülete a melegítés közben előbb vájt, azután sík és végre domború is lesz, a mi WIEDEMANN szerint arról tanuskodnék, hogy a capilláris állandó nem a kritikai hőmérséknél lesz null. Ez a jelenség azonban valójában csak annyit mutat, hogy az érintkezési szög a melegítés közben eleinte hegyes szög volt, azután derékszöggé s végre tompa szöggé vált, a mi természetes is, hiszen a folyadék kiterjedése közben száraz falakkal jöhetett érintkezésbe. Magára az  $a^2$  capillaris állandóra ily észlelésekből következtetést nem vonhatunk, annyi azonban a fentebbiek alapján bizonyos, hogy a kritikus hőmérsékletnél a felületi feszültség még akkor is null lesz, ha a capilláris állandó maga nem volna az. Egyébiránt a folyékony szénsavra vonatkozó észleléseim világosan mutatják, hogy a capilláris állandó értéke is épen a kritikus hőmérséklet közelében a hőmérséklettel arányosan fogy, s épen a kritikus hőmérsékletnél válik nullá.

A JAMIN-tól származó definitiót igen szerencsésen választottam találtam nemcsak egyszerűsége folytán, hanem azért is, mert úgy hiszem, hogy a kritikus hőmérséklet meghatározása közvetlenül annak értelmében lesz legbiztosabban kivihető. Röviden körvonaloزم itt a módszert, melyet e cél elérésére kigondoltam. Egy erősfalú egyenes csövet félig megtöltve a vizsgálandó folyadékkal, miután a levegőt forralás útján eltávolítottuk, légmentesen elzárunk. A csövet azután hosszirányára merőleges közepe táján átfektetett tengely körül függélyes síkban foroghatóvá tesszük, gondoskodván arról, hogy a forgási tengely valami kevéssel a súlypont alatt feküdjék akkor, mikor a csőben lévő folyadék a cső egész hosszában egyenletesen oszlik el. Az így forogható cső a kritikus hőmérséklet alatti hőmérsékleteknél függélyesen és pedig

stabil egyensúlyban fog állani, de ha melegítés közben a kritikus hőmérsékletet elérjük, s ekkor a folyadék egész tömege a csőben egyenletesen eloszlik, úgy az egyensúly labillá válik s a cső meghajlik. E meghajlás a kritikus hőmérséklet beálltának biztos kriteriuma lesz. Először eddigelé csak a folyékony szénssavval próbáltam ki, még pedig meggyőződtem ez által arról, hogy az biztos és eléggé érzékeny is. Legfőbb előnye ez eljárásnak kétségen kívül az, hogy a folyadékot nemcsak üvegcsőbe, hanem más, például fémcsővekbe is zárhatjuk, mi által lehetségesnek mutatozik a kritikus hőmérsékletet oly anyagokra vonatkozólag is meghatározni, melyek, mint például a víz, az üveget magas hőmérsékleteknél megtámadják.

A kritikus hőmérsékletek tanulmányozása különösen VAN DER WAALS dolgozatai óta vált érdekessé. Ő eszmékben annyira gazdag munkájával a vizsgálatnak egészen új utakat nyit meg — bár az első lépéseket ez új utakon csak tapogatózva tehetjük. VAN DER WAALS kimondja, hogy ha törvényszerű összefüggést keresünk a különböző anyagok physikai sajátságai között, úgy ez anyagokat *egymásnak megfelelő*, vagyis olyan hőmérsékleteknél kell összehasonlítani, melyek az abszolút kritikus hőmérsékleteknek ugyanannyad részei.

Ha  $T$  és  $T'$  két anyag kritikus hőmérsékleteit,  $T$  és  $T'$  pedig ez anyagoknak két egymásnak megfelelő hőmérsékletét jelenti, akkor

$$\frac{T}{T'} = \frac{T}{T'}$$

a hőmérsékleteket itt az abszolút nullponttól kell számítani.

VAN DER WAALS a folyadékok felületi feszültségei között elméleti alapon iparkodik összefüggést megállapítani s azon eredményhez jut, hogy ha a hatástávól valamennyi anyagokra nézve ugyanaz volna, akkor megfelelő hőmérsékleteknél a felületi feszültségeknek a kritikus nyomásokkal kellene arányosoknak lenniök, ha pedig a hatástávól a molekulák lineáris méreteivel volna arányos, akkor a felületi feszültségeknek köbei a kritikus nyomás- és az abszolút kritikus hőmérséklet négyzetének szorzatával lennének arányosak. Megfelelő hőmérsékleteknél az első esetben állana:



$$\frac{f}{f'} = \frac{P}{P'} \dots\dots\dots 1)$$

a második esetben pedig:

$$\frac{f^3}{f'^3} = \frac{P^2 T}{P'^2 T'} \dots\dots\dots 2)$$

a hol  $P$  és  $P'$  két különböző folyadék kritikus nyomását az az nyomását a kritikai hőmérsékletnél jelenti.

Annak megvizsgálására, melyik helyes e törvények közül, VAN DER WAALS az æther, alcohol, szénkéneg, víz, eczetsavas æthyl-æther, aceton és chloroformra vonatkozólag számításokat eszközöl s azok eredményeit összehasonlítja a felületi feszültségnek közvetlenül meghatározott értékeivel. Ez összehasonlítás megegyezéshez nem vezet, sem az egyik sem a másik tétellel. VAN DER WAALS ezt részben annak tulajdonítja, hogy a felületi feszültségeknek általa használt értékei mind közel ugyanazon a hőmérséknél (a szoba hőmérsékénél) voltak meghatározva.

Az első lépés, melyet én e téren tettem, az volt, hogy a rendelkezésemre álló nagyobb számú és biztosabb kísérleti adatokkal ismételtem VAN DER WAALS számításait; de miután ez adatok felhasználása folytán az eltérés az észlelés és számítás eredményei között még nagyobb lett, meggyőződtem arról, hogy VAN DER WAALS fent említett két tételének egyike sem lehet helyes s ezután magam kerestem az összefüggés helyes kifejezését.

Az első, a mit találtam az volt, hogy *megfelelő hőmérsékleteknél a folyadékok felületi feszültségének köbei közel úgy aránylanak egymáshoz, mint a kritikus nyomásukból és absolut kritikai hőmérsékletük négyzetéből alakított szorzatok*. Tehát a már előbb használt jelzésekkel:

$$\frac{f^3}{f'^3} = \frac{PT^2}{P'T'^2}$$

E tételt tapasztalati törvénynek tekintem, annak elméleti jelentőségét ez időszerint nem merem megállapítani. (VAN DER WAALS okoskodásai értelmében azt következtethetnők belőle, hogy a hatástávól a molekulák linearis méreteinek négyzetével arányos). Mennyiben érvényesül e törvény, azt a következő táblázatból láthatjuk, melyben  $f'$   $P'$   $T'$  az æthylætherre,  $f$ ,  $P$ ,  $T$  pedig az első

sorban megnevezett anyag ravonatkozik. Az összehasonlítás szén-savra vonatkozólag az æther 128°C hőmérsékénél, a többi anyagra vonatkozólag az æther 0°C hőmérsékénél történt.

I. Tábla.

	$\frac{f}{f'}$	$\sqrt[3]{\frac{PT^2}{P'T'^2}}$	$\sqrt[3]{\frac{P^2T}{P'^2T'}}$	$\frac{P}{P'}$
Chloroform . . . . .	1,23	1,25	1,37	1,48
Szénkéneg . . . . .	1,48	1,38	1,69	2,05
Alkohol . . . . .	1,12	1,27	1,46	1,70
Víz . . . . .	2,60	2,54	4,30	7,50
Szénsav . . . . .	0,90	0,94	1,37	1,97
Benzol . . . . .	1,14	1,24	1,30	1,35
Eczetsavas aethyl . . . . .	1,07	1,13	1,14	1,16
Eczatsavas methyl . . . . .	1,21	1,23	1,39	1,57
Hangyasavas aethyl . . . . .	1,14	1,16	1,23	1,32
Chloraethyl . . . . .	1,10	1,11	1,26	1,43

E táblázatba felvettem válogatás nélkül mind azon anyagokat, melyekre vonatkozólag a szükséges adatokat megtaláltam. A második és a harmadik sorban foglalt értékek közelítő megegyezése, s az a körülmény, hogy az eltérések közöttük majd az egyik, majd a másik irányba esnek, arról tanuskodik, hogy a fent kimondott tétel ha nem is fejezi ki szigorú pontossággal az igazságot, de legalább ahhoz közel jár. A harmadik és a negyedik sor a VAN DER WAALS-féle tételek érvénytelenségét mutatja.

Pontosabb igazolásról egyelőre szó sem lehet, mert a kritikus hőmérséklet s különösen a kritikus nyomásra vonatkozó meghatározások még felette bizonytalanok. Különböző észlelők adatai a

kritikus hőmérséket illetőleg 10 foknyi, sőt nagyobb eltéréseket is mutatnak, a kritikus nyomást illetőleg pedig egymástól még távolabb állanak. Így például SAJOTSCHESKY a benzol kritikus nyomását 49,5 légköri nyomással, RAMSAY pedig 90,5 légköri nyomással találja egyenlőnek.

Ez okból nem elégedtem meg a fentebb kimondott törvénnyel s iparkodtam azt más, jobban ellenőrizhető alakban kimondani, vagy helyesebben szólva azt egy másikkal helyettesíteni.

VAN DER WAALS szerint megfelelő hőmérsékleteknél a telített gőzök nyomásai arányosak kritikus hőmérséklet-ikkel.

Ha ez áll, akkor az előbb kimondott törvény helyébe a következőt állíthatjuk :

*Megfelelő hőmérsékleteknél a folyadékok felületi feszültségeinek köbei arányosak a telített gőzeik nyomásaiból és absolut hőmérsékleteik négyzeteiből alakított szorzatokkal.* Vagyis

$$\frac{f^3}{f'^3} = \frac{pT^2}{p'T'^2}$$

a hol  $T$  és  $T'$  bármely két megfelelő hőmérsékletet,  $p$  és  $p'$  pedig a hőmérsékleteknél a telített gőzök nyomásait jelentik. Daczára az összefüggésnek, melynek alapján az első kimondott tételből a másodikhoz jutottam, egyelőre nem akarom azokat azonosaknak tekinteni még pedig azért, mert az e két tételt összekapcsoló törvény pontossága kellőleg kipróbálva nincs. Lehetséges, hogy a két tétel az igazságot nem közelíti meg egyformán.

A második tételt megfordítva kifejezhetjük még úgy is :

*Különböző anyagokra nézve azok a hőmérsékletek az egymásnak megfelelőek, melyeknél a rájuk vonatkozó  $\frac{pT^2}{f^3}$  szorzatok egyenlők.* A törvény ez utolsó alakjában legalkalmasabb az ellenőrzésre. E végből legelőbb is kiszámítottam az aethylætherre vonatkozólag a  $\frac{pT^2}{f^3}$  szorzatnak értékét — 20°C. hőmérséklettől + 120°C. hőmérsékletig 5—5 foknyi közökben. A telített gőz nyomásának értékeit REGNAULT tábláiból vettem, a felületi feszültség értékeit pedig saját észleléseim alapján :

$$f = 1,986 - 0,0126 t + 0,0000125 t^2$$

képletből számítottam.

E képlet az aether kritikus hőmérsékletének azon értékét adja, melyet RAMSAY és STRAUSS megegyezőleg találtak, t. i.  $195^{\circ}\text{C}$ .

Kiszámítottam így egy táblázatot, melynek itt csak vázlatát adom, a mennyiben csak a  $20-20$  foknyi közökben talált értékeket közlöm:

II. Tábla.

$t$	$T$	$p$	$f$	$\frac{pT^2}{f^3}$
— 20	253	68,9	2,228	399 m.
0	273	184,4	1,986	1751 m.
+ 20	293	432,8	1,744	7037 m.
+ 40	313	907,0	1,502	26223 m.
+ 60	333	1725,0	1,275	92289 m.
+ 80	353	3022,8	1,058	318050 m.
+ 100	373	4953,3	0,851	1,118200 m.
+ 120	393	7719,2	0,654	4,262100 m.

E táblában:

$t$  a hőmérséklet az olvadásponttól számítva,

$T$  az abszolút hőmérséklet,

$p$  a telített gőz nyomása egy mm. magas higanyoszlop nyomásával mérve.

$m = 1000$  mint az előtte álló számnak szorzója szerepel.

Kiszámítottam ezután a  $\frac{pT^2}{f^3}$  kifejezés értékét mindazon anyagokra

nézve, melyeknek gőzfeszültségét és felületi feszültségét legalább egy hőmérsékletnél, azonkívül pedig még kritikus hőmérsékletét is ismertem, Jó hasznát vettem itt SCHIFF azon meghatározásainak, melyeket a folyadékok felületi feszültségére vonatkozólag azoknak forrpontjánál és pedig lemért nyomás mellett eszközölt Ha a  $\frac{pT^2}{f^3}$

kifejezésnek értékét az ætherre vonatkozó táblában felkeressük, akkor abban egyszersmind az æther megfelelő hőmérsékét is megtaláljuk. Ismerve most már a vizsgált anyagnak s az æthernek megfelelő hőmérsékleteit, ismerjük kritikus hőmérsékleteik viszonyát is, mert:

$$\frac{T}{T'} = \frac{T}{T'}$$

ennek alapján azután kiszámíthatjuk az æther kritikus hőmérsékletének segélyével a másik anyag kritikus hőmérsékletét is.

Így számítottam ki 37 anyagnak kritikus hőmérsékletét az æther kritikus hőmérsékletéből, melyet RAMSAY és STRAUSS után 195° C. fokúnak vettem.

Számításaim eredményeit a következő III-dik táblában állítottam egybe. Az ott előforduló jelek magyarázata a következő:



$t$  a hőmérséklet Celsius-féle fokokban a olvadásponttól számítva,

$T$  ugyanaz az absolut null ponttól számítva,

$p$  a telített gőz nyomása,

$f$  a felületi feszültség,

$t'$  és  $T'$  az æthernek megfelelő hőmérséklete a II. tábla alapján számítva,

$t$  és  $T$  a számított kritikus hőmérsékletek,

$t_c$  és  $T_c$  az észlelt kritikus hőmérsékletek,

$T'_c$  az æthernek észlelt absolut kritikus hőmérséklete,

$Sf.$  = Schiff,

$P.$  = Pawlewsky,

$C.$  = Cagniard de la Tour,

$Rgt.$  = Regnault,

$S.$  = Sajotschewsky,

$F.$  = Faraday,

$Sa.$  = Sarrau,

$H. H.$  = Hannay és Hogarth,

$Eö.$  = Eötvös.

III. Tábla.

A n y a g		Hőfok		Nyomás	Észlelő	Felületi feszültség	Észlelő	$\frac{pT^2}{f^3}$
Név	Formula	$t$	$T$	$p$		$f$		
Chloroform ---	$\text{CHCl}_3$	60,6	333,6	753,4	Sf.	2,21	Sf.	7778 m.
Szénkénege ---	$\text{CS}_2$	40	313	617,5	Rgt.	3,075	Eö.	2081 m.
Aethylalkohol ---	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	78	351	755,7	Sf.	1,765	Sf.	16933 m.
Víz ---	$\text{H}_2\text{O}$	96	369	657,5	Rgt.	6,060	Eö.	398,8 m.
Széndioxyd ---	$\text{CO}_2$	30,6	242,4	11742	F.	0,9653	Eö.	767040 m.
Kénssav ---	$\text{SO}_2$	19	292	2379	Rgt.	2,150	Eö.	20410 m.
Benzol ---	$\text{C}_6\text{H}_6$	79,9	352,9	764,1	Sf.	2,127	Sf.	9889 m.
Eczetsavas aethyl	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	75,5	348,5	755,2	Sf.	1,771	Sf.	16512 m.
Eczetsavas methyl	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	55,3	328,3	759,2	Sf.	2,010	Sf.	10076 m.
Hangyasav. aethyl	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	53,6	326,6	757,3	Sf.	1,976	Sf.	10470 m.
Chloroethyl ---	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	36	309	169,5	Rgt.	1,725	Eö.	31530 m.
Aceton ---	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	56,1	329,1	754,2	Sf.	1,947	Sf.	11067 m.
Széntetrachlorid	$\text{CCl}_4$	75,2	348,2	751,4	Sf.	2,040	Sf.	10731 m.
Toluol ---	$\text{C}_7\text{H}_8$	109,8	382,8	759,4	Sf.	1,846	Sf.	17690 m.
Aethyl Bromid ---	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	15	288	316,9	Rgt.	2,438	Mff.	1814 m.
Isoamylalkohol ---	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	131,4	404,4	767,9	Sf.	1,534	Sf.	34105 m.
Eczetsav ---	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	120	393	781,1	Rgt.	1,734	Eö.	23139 m.
Aethylenchlorid ---	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	83,3	356,3	753,4	Sf.	2,429	Sf.	6674 m.
Hexan ---	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	68,1	341,1	751,3	Sf.	1,386	Sf.	32831 m.

III. Tábla.

Megfelelő aether hőfok		$T'$	Számított kritikus hőfok		Észlelt kritikus hőfok		Különbség
$t'$	$T''$		$t$	$T$	$t_e$	$T_e$	
21,5	294,5	1,133	257,3	530,3	260 S.	533	— 2,7
2,0	275,0	1,138	259,6	532,6	271,8 S.	544,8	—13,1
33,5	306,5	1,145	262,9	535,9	256 C.	529	+ 6,9
—20	253	1,458	409,3	682,3	411 C.	684	— 1,7
94,5	367,5	0,659	35,4	308,4	32 Sa.	305	+ 3,4
36	309	0,945	169,3	442,3	155,4 S.	428,4	+13,9
25	298	1,184	281,1	554,1	280,6 S.	553,6	+ 0,5
33	306	1,139	260,1	533,1	256,5 P.	529,5	+ 3,6
25,5	298,5	1,100	241,8	514,8	239,8 P.	512,8	+ 2,0
26	299	1,092	238,1	511,1	238,6 P.	511,6	— 0,5
43	316	0,978	184,7	457,7	182,6 S.	455,6	+ 2,1
27	300	1,097	240,2	513,2	232,8 S.	505,8	+ 7,4
26,5	299,5	1,163	271,3	544,3	277,9 HH.	550,9	— 6,6
34	307	1,247	310,6	583,6	320,8 P.	593,8	—10,2
0,5	273,5	1,053	219,8	492,8	236,0 P.	509,0	—16,2
44	317	1,276	324,1	597,1	306,6 P.	579,6	+17,5
38	311	1,264	318,5	591,5	321,5 P.	594,5	— 3
19,3	292,3	1,219	297,4	570,4	283,0 P.	556,0	+14,4
43,5	316,5	1,078	231,4	504,4	250,3 P.	523,3	—18,9

III. Tábla.

A n y a g		Hőfok		Nyomás	Észlelő	Felületi feszültség	Észlelő	$\frac{pT^2}{f^3}$
Név	Formula	$t$	$T$	$p$		$f$		
Diisobutyl (Octan)	$C_8H_{18}$	107,4	380,4	751,2	Sf.	1,205	Sf.	62126 m.
Amylen	$C_8H_{10}$	36,8	309,8	752,7	Sf.	1,541	Sf.	19741 m.
Caprylen	$C_8H_{16}$	124,6	397,6	769,6	Sf.	1,286	Sf.	57205 m.
Diallyl	$C_6H_{10}$	58,4	331,4	751,8	Sf.	1,504	Sf.	24270 m.
Aethylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	57	330	757,1	Sf.	2,052	Sf.	9542 m.
Propyl-formiat	$C_4H_8O_2$	82,5	355,5	763	Sf.	1,811	Sf.	16235 m.
Isoamyl-formiat	$C_6H_{12}O_2$	123,5	396,5	747,7	Sf.	1,540	Sf.	32185 m.
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	102,5	375,5	760,2	Sf.	1,592	Sf.	26566 m.
Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	112,8	385,8	760,3	Sf.	1,489	Sf.	34279 m.
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	79,5	352,5	757,1	Sf.	1,806	Sf.	15970 m.
Aethylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	99	372	753,3	Sf.	1,584	Sf.	26223 m.
Propylpropionat	$C_6H_{12}O_2$	121,7	394,7	753,9	Sf.	1,461	Sf.	37661 m.
Isobutylpropionat	$C_7H_{14}O_2$	137,2	410,2	763,0	Sf.	1,324	Sf.	55316 m.
Aethylbutirat	$C_6H_{12}O_2$	118,8	391,8	750,3	Sf.	1,454	Sf.	37460 m.
Propylbutirat	$C_7H_{14}O_2$	143,5	416,5	762,7	Sf.	1,350	Sf.	53775 m.
Methylisobutirat	$C_5H_{10}O_2$	92,4	365,4	760,7	Sf.	1,595	Sf.	25030 m.
Aethylisobutirat	$C_6H_{12}O_2$	109,9	382,9	752,5	Sf.	1,418	Sf.	38694 m.
Propylisobutyrtat	$C_7H_{14}O_2$	134,8	407,8	760,3	Sf.	1,319	Sf.	55099 m.

III. Tábla.

Megfelelő Aether hőfok		$T$ $T''$	Számított kritikus hőfok		Észlelt kritikus hőfok		Különbség $t - t_e$
$t'$	$T''$		$t$	$T$	$t_e$	$T_e$	
53	326	1,167	273,1	546,1	270,8 P.	543,8	+ 2,3
35,5	308,5	1,004	196,9	469,9	201,0 P.	474,0	— 4,1
52	325	1,223	299,3	572,3	298,6 P.	571,6	+ 0,7
39	312	1,062	224	497	234,4	507,4	—10,4
24,5	297,5	1,109	246	519	254,5 P.	527,5	— 8,5
33	306	1,162	260,8	533,8	267,4 P.	540,4	— 6,6
43	316	1,255	314,3	587,3	304,6 P.	—	+ 9,7
40	313	1,200	288,6	561,6	282,4 P.	555,4	+ 6,2
44	317	1,217	296,5	569,5	295,8 P.	568,8	+ 0,7
32	305	1,156	268	541	262,7 P.	535,7	+ 5,3
40	313	1,188	283	556	280,6 P.	553,6	+ 2,4
45,5	318,5	1,239	306,8	579,8	304,8 P.	577,8	+ 2
51,7	324,7	1,263	318,1	591,1	318,7 P.	591,7	— 0,6
45,5	318,5	1,230	302,8	575,8	304,3 P.	577,3	— 1,5
51	324	1,286	328,8	601,8	326,6 P.	599,6	+ 2,2
39,5	312,5	1,169	274	547	273,6 P.	546,6	+ 0,4
46	319	1,200	288,6	561,6	290,4 P.	563,4	— 1,8
51,7	324,7	1,256	314,8	587,8	316,0 P.	589,0	— 1,2



Ha e táblán végig tekintünk, látjuk, hogy az eltérések a kritikus hőmérsékleteknek észlelt és számított értékei között általában kicsinyek, legalább alig nagyobbak, mint azok, melyeket különböző észlelőknek, ide vonatkozó adatai között találunk. Feltűnő különösen a jó megegyezés olyan anyagoknál, mint a víz és a szénsav, melyeknek kritikus hőmérsékletei egymástól oly messze állanak. Megjegyzendő az is, hogy a felsorolt 37 anyagra nézve a pozitív eltérések összege igen közel egyenlő a negatív eltérések összegével.

Sikerült ezenkívül a szóban forgó törvénynek még egy más, és pedig mint hiszem, igen nyomatékos igazolását találnom. Annak értelmében ugyanis kell, hogy a viszony valamely anyagnak bármely tetszőleges hőmérséklete és az æthernek megfelelő hőmérséklete között ugyanaz maradjon, akár mekkora is volna maga e hőmérséklet. Ha tehát *egy* hőmérsékletre nézve e viszonyt kiszámítottuk, úgy ennek segítségével kiszámíthatjuk egy nagyobb hőmérséki közre vonatkozólag a megfelelő hőmérsékletek sorát s az úgy számított értékeknek a II. tábla által közvetlenül adottakkal kell megegyezniök. Ilyféle számításokat eszközöltem azon néhány anyagra nézve, melyeknek gőzfeszültsége is kellőleg ismeretes. Példa gyanánt szolgáljon a chloroform. Arra nézve a II. táblában találjuk :

$$\frac{T'}{T''} = 1,133$$

A következő táblában  $t$  és  $T$ -vel jelelem a chloroform hőmérsékleteit,  $t'$  és  $T'$ -el az æthernek megfelelő hőmérsékleteit, a mint azokat a chloroform gőzfeszültsége és felületi feszültségének számításba vételével a II. tábla adja ; végre  $t'_1$  és  $T'_1$ -el jelölöm az æthernek  $\frac{T'}{T''} = 1,133$  állandó viszony segítségével kiszámított megfelelő hőmérsékleteit.

$t$	$T$	$t'$	$T'$	$t'_1$	$T'_1$	$t' - t'_1$
20	293	— 13	260	— 13,7	259,3	+ 0,7
60	333	+ 21,8	294,8	+ 21,7	294,7	+ 0,1
100	373	+ 56,5	329,5	+ 57,1	330,1	— 0,6
140	413	+ 92	365	+ 92,5	365,5	— 0,5
165	439	+ 114	387	+ 113,6	386,6	+ 0,4

Ily pontos megegyezést mutat még a víz, a szénsav, a kénecsav, benzol, az aceton, az eczetsav — valamivel nagyobbak az eltérések chloræthyl, szénkéneg és alcoholnál.

De gondoljuk meg, hogy e számításokat mindazon hibák befolyásolták, melyeket az észlelők a gőzfeszültségnek, a capilláris állandónak, a folyadékok és gőzök sűrűségének és kiterjedésének, s végre a kritikus hőmérsékletnek meghatározásainál elkövettek. Különösen hol van a biztosíték arra, hogy azon anyag, melyet REGNAULT, PIERRE, RAMSAY, SCHIFF ugyanazon névvel jelölnek valóban és pontosan ugyanazon folyadék volt-e? Aránylag csekély szennyezések épen az itt számításba jövő adatokra nagy befolyással lehetnek.

Mindezeket tekintetbe véve a kimondott tételt, mint tapasztalati törvényt érvényesnek kell tekintenünk, de azt, vajjon az csak közelítő-e? és ha igen, mily mértékben közelítő? csak további vizsgálatok fogják kimutatni. A földolog mindenesetre az, hogy mind a fent elősorolt adatok necsak névleg, hanem valóban azonos anyagokra nézve legyenek meghatározva. Mennyit fogok én ez óriási munkából végezhetni és mennyit mások, azt nem tudom, de bizonyos, hogy a feladat kecségtető, mert kilátásba helyezi annak lehetőségét, hogy a különböző anyagok sajátyszerűségeit általános érvényű törvényekkel leírjuk.